



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01083620 A**(43) Date of publication of application: **29.03.89**

(51) Int. Cl.

C21D 8/12
C25F 3/24
(21) Application number: **62239952**(22) Date of filing: **26.09.87**(71) Applicant: **KAWASAKI STEEL CORP**
(72) Inventor: **KOBAYASHI YASUHIRO**
SUJITA SHIGEO
ISHITOBI HIROTAKE
NISHIIKE UJIHIRO
KAMI TSUTOMU
**(54) PRODUCTION OF LOW IRON LOSS GRAIN
 ORIENTED SILICON STEEL SHEET**
(57) Abstract:

PURPOSE: To produce a tiled steel sheet having an excellent iron loss characteristic by removing the surface oxide layer of a grain oriented silicon steel sheet subjected to the final finish annealing, then subjecting the steel sheet to a smoothing treatment by chemical polishing with a phosphoric acid soln. and electrolytic treatment with a water soluble chloride soln.

CONSTITUTION: The oxide layer on the surface of the grain oriented silicon steel sheet subjected to the final finish annealing is removed by a pickling treatment. The surface of the steel sheet is then

polished to about 31μ by the chemical polishing (about $150W/180^{\circ}C$) using the phosphoric acid soln. or the electrolytic polishing (about $30W/100^{\circ}C$, about $10W/200A/dm^2$). The steel sheet is then subjected to the electrolytic treatment by using the water soluble chloride ($NaCl$, KCl , NH_4Cl , $CaCl_2$, etc.) at about $30W/100^{\circ}C$ treatment temp. and about $10W/200A/dm^2$ current density, by which the surface is polished by about $0.1W/0.8\mu$ per face of the steel sheet and the phosphoric acid metal film is removed. The surface of the steel sheet is thereby effectively smoothed and the grain oriented silicon steel sheet having the excellent iron loss characteristic is stably obtd.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-83620

⑬ Int. Cl.⁴C 21 D 8/12
C 25 F 3/24

識別記号

庁内整理番号

B-8417-4K
8722-4K

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 低鉄損一方向性けい素鋼板の製造方法

⑯ 特 願 昭62-239952

⑰ 出 願 昭62(1987)9月26日

⑱ 発 明 者 小 林 康 宏 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑲ 発 明 者 筋 田 成 子 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

⑳ 発 明 者 石 飛 宏 威 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

㉑ 発 明 者 西 池 氏 裕 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

㉒ 出 願 人 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

㉓ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 低鉄損一方向性けい素鋼板の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 最終仕上げ焼鈍を経た一方向性けい素鋼板につき、その表面酸化層を除去し、ついで平滑化処理を施すことからなる低鉄損一方向性けい素鋼板の製造方法において、

上記平滑化処理が、りん酸溶液を用いた化学研磨または電解研磨と、水溶性塩化物溶液を用いた電解処理との2段階工程からなることを特徴とする低鉄損一方向性けい素鋼板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、低鉄損一方向性けい素鋼板の製造方法に関し、とくに最終仕上げ焼鈍を経た一方向性けい素鋼板の表面平滑化処理に工夫を加えることによって鉄損特性の有利な改善を図ったものである。

(従来の技術)

さて一方向性けい素鋼板は、よく知られているとおり製品の2次再結晶粒を{110}<001>すなわちグス方位に高度に集積させたもので、主として変圧器その他の電気機器の鉄心として使用され、電気・磁気的特性として製品の磁束密度(B_{10} で代表される)が高く、鉄損(W_{1000} 値で代表される)の低いことが要求される。

この一方向性けい素鋼板は複雑多岐にわたる工程を経て製造されるが、今までにおびただしい発明・改善が加えられ、今日では板厚0.30mmの製品の磁気特性が B_{10} 1.90T以上、 W_{1000} 1.05W/kg以下、また板厚0.23mmの製品の磁気特性が B_{10} 1.89T以上、 W_{1000} 0.90W/kg以下の超低鉄損一方向性けい素鋼板が製造されるようになって来ている。

特に最近では省エネルギーの見地から電力損失の低減を至上とする要請が著しく強まり、欧米では損失の少ない変圧器を作る場合に鉄損の減少分を金額に換算して変圧器価格に上積みする「ロス

・エバリュエーション」(鉄損評価)制度が普及している。

このような状況下において最近、特公昭52-24499号公報において、一方向性けい素鋼板の仕上げ焼鈍後の鋼板表面を鏡面仕上げするか又はその鏡面仕上げ面上に金属めっきやさらにその上に絶縁被膜を塗布焼付けすることによる、超低鉄損一方向性けい素鋼板の製造方法が提案された。

また特公昭56-4150号公報においても鋼板表面を鏡面仕上げした後、酸化物系セラミックス薄膜を蒸着する方法が提案されている。

仕上げ焼鈍を経た一方向性けい素鋼板の表面に存在する酸化物被膜を除去後、鋼板表面を鏡面化する方法としては、パフ、ブラシ等による機械研磨、化学的に表面を溶解させる化学研磨および電気化学的に溶解させる電解研磨がある。このうち、機械研磨による場合、鋼板に歪を与えずに研磨することは難しく、またこの加工歪は歪取り焼鈍によっても完全には除去できないため、鉄損は上昇する。したがって鉄損の低減を安定して実現する

には、化学研磨又は電解研磨による鏡面化が有利である。

ところで発明者らは、先に上記の如き化学研磨や電解研磨を利用した鏡面化処理によって鉄損特性を改善する方法として、特願昭61-165622号明細書において、りん酸による化学研磨に引続き、りん酸とクロム酸の混合液中で少量の電解研磨を行なう方法を提案した。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら上記の電解研磨処理において、2段階目の研磨液として用いるりん酸-クロム酸の混合溶液は、液価格が極めて高い上に、寿命が短く、また再生も困難であることから、少量の研磨量であっても経済的に極めて不利なところに問題を残していた。

この発明は、上記の問題を有利に解決するもので、2段階目の研磨液として、安価な上取扱いも容易で、しかも鉄損低減効果が大きい溶液を用いることにより、鉄損特性に優れた一方向性けい素鋼板を安価に得ることができる製造方法を提案す

ることを目的とする。

(問題点を解決するための手段)

まず、この発明の解明経緯について説明する。

さて発明者らは、2段階目の少量の電解研磨(又は電解処理)に用いる薬液として、公知の文献(例えば、「電解研磨、化学研磨」、呂、日刊工業新聞社(昭和37年))により、酸性液を中心に検討した。その結果、酸性液としては、りん酸-クロム酸混合液が最良であり、その他の薬液は外觀上、鏡面化状態を示すものも見られたが、りん酸-クロム酸液と同等または、それ以下の鉄損向上量を示すにとどまった。

従来、研磨液として主に酸性液が用いられてきた理由は、被研磨材表面にFeと研磨液との不溶性化合物被膜がつきにくく、研磨効果を阻害しない液組成を選択し易かったからである。この点アルカリ性あるいは中性の研磨液(電解処理液)は、溶出したFeが $Fe(OH)_2$ となり、被研磨材(陽極)および陰極表面に付着して、通電不良あるいはよごれを誘発する可能性が高いものと考えられてき

たため、研磨液として使用されることはなかった。

しかしながら発明者らは、実験範囲をアルカリ性や中性の研磨液まで拡げて検討した結果、水溶性塩化物溶液例えばアルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩化物の水溶液を用いて電解処理を行なうと、りん酸による化学研磨又は電解研磨によって表面に付着した、薄いりん酸金属被膜が効果的に除去され、りん酸-クロム酸混合液以上の磁性向上が見られることの知見を得た。

この発明は、上記の知見に立脚するものである。

すなわちこの発明は、最終仕上げ焼鈍を経た一方向性けい素鋼板につき、その表面酸化層を除去し、ついで平滑化処理を施すことからなる低鉄損一方向性けい素鋼板の製造方法において、上記平滑化処理が、りん酸溶液を用いた化学研磨または電解研磨と、水溶性塩化物溶液を用いた電解処理との2段階工程からなることから成る低鉄損一方向性けい素鋼板の製造方法である。

この発明において使用する水溶性塩化物溶液としては、 $NaCl$ や KCl 、 NH_4Cl 、 $CaCl_2$ などがとり

わけ有利に適合する。これらの塩化物浴は非常に安価だけでなく、電流効率、液電導度などもりん酸-クロム酸混合液よりも優れているため、設備的な負荷が小さい利点もある。

また上記の水溶性塩化物溶液を用いて電解処理を施した場合、他の中性、アルカリ性溶液を用いた場合と同様、被処理材の表面には $\text{Fe}(\text{OH})_2$ が付着したが、かかる水酸化物はブラッシング等で容易に除去することができた。

なおこの発明に従う水溶性塩化物浴を用いて電解処理を施した場合、被処理材の表面は、従来のりん酸-クロム酸混合液を用いた場合ほどの鏡面状態は得られないけれども、磁氣的により優れた平滑な面が得られる。

以下この発明の製造工程を具体的に説明する。

この発明で素材とする仕上げ焼鈍済みの一方向性けい素鋼板としては、仕上げ焼鈍を経たものであれば従来公知の全てのけい素鋼板を用いることができる。

かかる仕上げ焼鈍済みの一方向性けい素鋼板の

になりやすく、一方 $200\text{A}/\text{dm}^2$ を超えるとエッチビットが発生しやすく研磨面が損われるからである。

次に第2段目の処理として、水溶性塩化物溶液中にて電解処理を施して、鋼板片面当り $0.1 \sim 0.8 \mu\text{m}$ 程度研磨する。

ここに処理温度が 30°C に満たないと良好な平滑面が得られないという不利があり、一方 100°C を超えると液濃度に変化し、安定した研磨面が得られないという点で好ましくないので、処理温度は $30 \sim 100^\circ\text{C}$ 程度とするのが望ましい。

また電流密度が $10\text{A}/\text{dm}^2$ に満たないとりん酸金属被膜を除去する効果がなく、一方 $200\text{A}/\text{dm}^2$ を超えると平滑面に不均一が発生しやすいので、電流密度は $10 \sim 200 \text{A}/\text{dm}^2$ 程度とするのが好ましい。

(作用)

この発明に従い、平滑化処理における2段階目の処理として水溶性塩化物溶液を用いることによって表面の平滑化ならびに磁気特性の向上が達成される理由は、まだ明確には解明されたわけでは

表面酸化物除去手段としては酸洗処理が望ましい。

ついで2段階の平滑化処理を施すわけであるが、まず第1段目の処理は、りん酸溶液を用いた化学研磨または電解研磨で行う。

ここに化学研磨の場合は $150 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度のりん酸溶液中で、また電解研磨の場合は $30 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度でかつ $10 \sim 200\text{A}/\text{dm}^2$ の電流密度範囲の処理条件下に、それぞれ $1 \mu\text{m}$ 程度以上研磨するのが好ましい。

というのは化学研磨の場合、処理温度が 150°C 未満では単なる酸洗状態が得られるのみで研磨効果に乏しく、一方 180°C を超えると鋼板表面の平滑度は向上するけれども局所的にエッチビットが発生して磁気特性の劣化を招くおそれが大きいからである。

また電解研磨の場合、処理温度が 30°C 未満では液電導度が低く所定電流を流すために大電圧の整流器を必要とし、一方 100°C を超えると液粘度が低下し、良好な研磨効果が得られない。また電流密度が $10\text{A}/\text{dm}^2$ 未満では研磨面の平滑化が不十分

ないが、処理液として HNO_3 や Na_2SO_4 などの水溶液を用いた場合には上記の効果が得られないことから、 Cl イオンが強く関与しているものと考えらる。

(実施例)

実施例1

C : 0.045 %, Si : 3.28 %, Mn : 0.070 %, Mo : 0.015 %, Se : 0.018 % および Sb : 0.025 % を含有する組成になるけい素鋼スラブを、 1350°C で4時間加熱後、熱間圧延して2.4 mm厚の熱延板とした。ついで 950°C の中間焼鈍を挟む2回の冷間圧延を施して0.23 mm厚の最終冷延板とした。その後 820°C の湿水素中で脱炭を兼ねる1次再結晶焼鈍を施した後、鋼板表面上に HgO を主成分とする焼鈍分離剤を塗布し、コイルに巻取ってから、箱型炉において 850°C 、50時間の2次再結晶焼鈍ついで乾水素雰囲気中で 1200°C 、10時間の純化焼鈍を施した。

その後焼鈍分離剤を除去後に平坦化焼鈍を施し、この状態を基準にして、下表1に示す条件下に2

段階の表面平滑化処理を行った。

かくして得られた各製品板の鉄損値 $W_{17/50}$ (W/kg)
を測定した結果を表1に併記する。

表 1

	1段階目りん酸化学研磨			2段階目 塩化物電解処理					鉄損値 $W_{17/50}$ (W/kg)
	濃度 (%)	温度 (℃)	片面研磨量 (μm)	化合物	濃度 (g/L)	電流密度 (A/dm ²)	温度 (℃)	片面研磨量 (μm)	
1	85	150	4	NaCl	100	25	50	0.2	0.79
2	85	160	4	NaCl	100	50	80	0.2	0.79
3	85	180	4	NaCl	300	100	80	0.5	0.78
4	90	150	4	KCl	100	150	50	0.5	0.77
5	90	160	4	KCl	100	180	80	0.8	0.78
6	90	180	4	KCl	300	200	80	0.8	0.77
7 (基準例)	—	—	—	—	—	—	—	—	0.89

実施例 2

C : 0.045 %, Si : 3.06 %, Mn : 0.074 %, Mo : 0.012 %, Se : 0.020 % および Sb : 0.027 % を含有する組成になるけい素鋼スラブを、1350℃で4時間加熱後、熱間圧延して2.4 mm厚の熱延板とした。ついで950℃での中間焼鈍を挟む2回の冷間圧延を施して0.23mm厚の最終冷延板とした。

その後820℃の温水溶液中で脱炭を兼ねる1次再結晶焼鈍を施した後、鋼板表面上に HgO を主成分とする焼鈍分離剤を塗布し、コイルに巻取ってから、箱型炉において850℃、50時間の2次再結晶焼鈍ついで乾水素雰囲気中で1200℃、10時間の純化焼鈍を施した。

その後焼鈍分離剤を除去後に平坦化焼鈍を施し、この状態を基準にして、下表2に示す条件下に2段階の表面平滑化処理を行った。

かくして得られた各製品板の鉄損値 $W_{1.7/50}$ (W/kg) を測定した結果を表2に併記する。

表 2

	1 段階目 りん酸電解研磨				2 段階目 塩化物電解処理					鉄損値 $W_{1.7/50}$ (W/kg)
	濃度 (%)	温度 (℃)	電流密度 (A/dm ²)	片面研磨量 (μm)	化合物	濃度 (g/l)	電流密度 (A/dm ²)	温度 (℃)	片面研磨量 (μm)	
1	60	30	30	4	NH_4Cl	80	25	50	0.2	0.81
2	60	30	30	4	NH_4Cl	80	50	50	0.2	0.80
3	60	30	50	4	NH_4Cl	80	75	50	0.5	0.80
4	75	80	50	4	CaCl_2	30	100	70	0.5	0.79
5	75	80	100	4	CaCl_2	30	100	70	0.8	0.78
6	75	80	100	4	CaCl_2	30	125	70	0.8	0.79
7 (基準例)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.90

実施例3

C : 0.048 %, Si : 3.28 %, Mn : 0.074 %, S : 0.026 %, sol Al : 0.027% および N : 0.0083% を含有する組成になるけい素鋼スラブを、1380℃で4時間加熱後、熱間圧延して2.2 mm 厚の熱延板とした。ついで1130℃で4分間焼鈍したのち、急冷し、酸洗した。ついで1回の冷間圧延を施して0.23 mm 厚の最終冷延板とした。その後840℃の温水系中で脱炭を兼ねる1次再結晶焼鈍を施した後、鋼板表面上にMgO を主成分とする焼鈍分離剤を塗布し、コイルに巻取ってから、箱型炉において水素中で1200℃、10時間の純化焼鈍を施した。

その後焼鈍分離剤を除去後に平坦化焼鈍を施し、この状態を基準にして、下表3に示す条件下に2段階の表面平滑化処理を行った。

かくして得られた各製品の鉄損値 $W_{1.7/10}$ (W/kg) を測定した結果を表3に併記する。

表 3

	1 段階目 りん酸電解研磨				2 段階目 塩化物電解処理					鉄損値 $W_{1.7/10}$ (W/kg)
	濃度 (%)	温度 (℃)	電流密度 (A/dm ²)	片面研磨量 (μ m)	化合物	濃度 (g/l)	電流密度 (A/dm ²)	温度 (℃)	片面研磨量 (μ m)	
1	60	30	30	4	NH ₄ Cl	80	50	60	0.2	0.80
2	60	30	30	4	NH ₄ Cl	80	50	70	0.2	0.79
3	60	30	50	4	NH ₄ Cl	80	50	70	0.5	0.78
4	75	80	50	4	NaCl	200	150	80	0.5	0.79
5	75	80	100	4	NaCl	200	150	80	0.8	0.78
6	75	80	100	4	NaCl	200	150	90	0.8	0.79
7 (基準例)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.90

(発明の効果)

かくしてこの発明によれば、仕上げ焼鈍済みの
けい素鋼板の表面を効果的に平滑化することがで
き、従って鉄損特性に優れた一方向性けい素鋼板
を安価に得ることができ、有利である。

特許出願人 川崎製鉄株式会社

代理人 弁理士 杉 村 曉 秀 (印)

同 弁理士 杉 村 興 作 (印)

第1頁の続き

⑦発明者 上

力 千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本
部内